

Title	Electron-Transfer Properties and Photodynamics of Multiporphyrin-Based Assemblies via $\pi$ - $\pi$ Interactions
Author(s)	高井, 淳朗
Citation	
Issue Date	
oaire:version	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/58333">https://hdl.handle.net/11094/58333</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="#">こちら</a> をご参照ください。

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	たか い きつ ろう 高 井 淳 朗
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 4 5 3 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 23 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科生命先端工学専攻
学 位 論 文 名	Electron-Transfer Properties and Photodynamics of Multiporphyrin-Based Assemblies via $\pi$ - $\pi$ Interactions ( $\pi$ - $\pi$ 相互作用を介したマルチポルフィリン複合体の電子移動特性と光ダイナミクス)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 福住 俊一 (副査) 教 授 伊東 忍 教 授 菊地 和也 教 授 宮田 幹二 教 授 伊東 一良 教 授 高井 義造 教 授 金谷 茂則 教 授 渡部 平司 教 授 兼松 泰男

論 文 内 容 の 要 旨

生体内には光合成系のクロロフィル集積体、DNAの塩基対など、種々の環状 $\pi$ 共役系分子が隣接して存在している。隣り合う環状 $\pi$ 共役系分子の間では、様々な分子間相互作用がはたらき、各生体システムの立体構造や光物理過程、酸化還元反応などを精密に制御する上で重要な役割を果たしている。またテトラチアフルバレンやフタロシアンニンなどの環状 $\pi$ 共役系分子は、有機半導体素子として広く用いられ、 $\pi$ 電子の広がりやパッキング構造がその性能に大きな影響を与える。環状 $\pi$ 共役系分子間の相互作用は、 $\pi$ 電子の電子状態や電荷分布に基づくため、最も重要な素反応の一つである電子移動反応を考える場合、電子移動前後で環状 $\pi$ 共役系分子の分子間相互作用は変化する。電子移動状態における環状 $\pi$ 共役系分子間の電子的相互作用は、光合成反応中心の“スペシャルペア”と呼ばれるクロロフィル二量体においても観測されている。スペシャルペアの二量体構造と光ダイナミクスに関連した研究は、数多く報告されている。しかし、電荷分離状態でのクロロフィル間の電子的相互作用が光電子移動ダイナミクスに及ぼす効果について定量的に示した例はなく、スペシャルペアの二量体構造の意義は不明確であった。

そこで本博士論文では、クロロフィルと同様の骨格を有するポルフィリン二量体および多量体の電子移動特性に着目し、一連の研究を行った。本論文は以下の5章から構成されている。

第1章では、まずポルフィリン単量体を電子移動酸化した際の分子間 $\pi$ 結合生成による二量体の生成平衡

と、置換基の立体効果について述べた。またポルフィリン間距離の異なる対面型二量体の電子移動酸化状態における $\pi$ - $\pi$ 相互作用と光電子移動ダイナミクスの相関関係について述べた。

第2章では、メソ位のうち一つが無置換のポルフィリンを電子移動酸化すると、メソ位連結ポルフィリン二量体が生成することに着目し、高原子価マンガンオキソポルフィリンを電子移動酸化触媒とするメソ位連結二量体の触媒的合成と反応機構の解明を行った。これは高原子価オキソ種による触媒的C-C結合生成の初めての例であり、ポルフィリンラジカルカチオンを経由して二量化が効率良く進行することがわかった。

第3章では、三葉状に連結した新規ポルフィリン三量体の電子移動特性について述べる。三量体の各ポルフィリンを一電子酸化すると、3つのポルフィリンラジカルカチオンが分子間 $\pi$ 結合を形成し、二量化する。3つの $\pi$ 結合生成が分子間二量化平衡に与える効果について、ポルフィリン単量体の場合と比較することで定量的に明らかにした。

第4章および第5章では、新規三脚型ポルフィリン三量体をドナーとするドナー・アクセプター複合体の構築、およびその光ダイナミクスについて詳細に述べた。アクセプター分子としてフラレーン誘導体（第4章）、複数のビリジル基を導入したポルフィリン（第5章）を用いることで、それぞれポルフィリン三量体との間に3つの $\pi$ - $\pi$ 相互作用、配位結合を形成し、安定な複合体が得られることがわかった。

最後に、以上の結果の総括を記した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、生体システムや新しいエネルギー変換システムで重要な役割を担うポルフィリンを基盤とする様々なポルフィリン二量体および多量体の電子移動特性と光ダイナミクスに関し、一連の研究成果をまとめたものである。その内容は以下のように要約される。

第1章では、ポルフィリン単量体を電子移動酸化した際の分子間 $\pi$ 結合生成による二量体の生成平衡と、置換基の立体効果について述べている。またポルフィリン間距離の異なる対面型二量体の電子移動酸化状態における $\pi$ - $\pi$ 相互作用と光電子移動ダイナミクスの相関関係を明らかにしている。

第2章では、高原子価マンガンオキソポルフィリンを電子移動酸化触媒とするメソ位連結亜鉛ポルフィリン二量体の触媒的生成について述べている。種々の分光測定および電気化学測定の結果から、メソ位連結二量体生成の反応機構について詳細に解明している。

第3章では、三葉状ポルフィリン三量体を一電子酸化すると、3つのポルフィリンラジカルカチオンが分子間 $\pi$ 結合を形成し、安定な二量化複合体を形成することを定量的に示している。

第4章および第5章では、新規な三脚型亜鉛ポルフィリン三量体をホスト分子として用いた安定な複合体の構築と、その光ダイナミクスを詳細に述べている。ゲスト分子としてフラレーン誘導体（第4章）を用いると、三脚型ポルフィリン三量体とフラレーン誘導体が3つの $\pi$ - $\pi$ 相互作用によって安定な複合体を形成し、その複合体内において亜鉛ポルフィリン三量体からフラレーン誘導体への光誘起電子移動が効率良く進行することを示している。また、ゲスト分子として複数のビリジル基を導入したポルフィリン（第5章）を用いると、亜鉛ポルフィリン三量体の亜鉛イオンとビリジル基が3つの配位結合を形成し、安定な複合体を形成することを見出している。さらにゲスト分子が金ポルフィリンの場合、ポルフィリン三量体から金ポルフィリンへの光誘起電子移動が、フリーベースポルフィリンの場合、ポルフィリン三量体からフリーベースポルフィリンへのエネルギー移動がそれぞれ効率良く進行することを示している。

以上のように、本博士論文は、様々なポルフィリン多量体の電子移動特性、および多点の非共有結合性相互作用・配位結合による新規複合体の形成と光ダイナミクスを初めて包括的に示したものであり、高く評価できる。本博士論文で得られた知見は、光合成の初期過程に類似した高次複合体や、優れた電子伝達機能を有する超分子複合体の精密な設計につながる重要なものであると考えられ、博士論文として価値あるものと認める。